

Title	Solution Grown Crystals of Polyvinyl Alcohol( Abstract_要旨 )
Author(s)	Tsuboi, Kiyoshi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1969-11-24
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213265">http://hdl.handle.net/2433/213265</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	坪 井 清 つば い きよし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 284 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	<b>Solution Grown Crystals of Polyvinyl Alcohol</b> (ポリビニルアルコールの単結晶)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 国 近 三 吾 教 授 水 渡 英 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

1957年に初めてポリエチレンの単結晶が生成することが発表され、高分子物質について単結晶が得られることが明らかとなった。そして高分子の構造と物性の解明の有力な手段となってきた。

ポリビニルアルコールについてはその水酸基のために単結晶の生成が困難であったが、申請者、坪井清は多価アルコールを溶媒として使用することによって単結晶を生成させることに、1963年に初めて成功した。主論文はこのようにして生成させたポリビニルアルコールの単結晶についての基礎的研究に関するものである。

単結晶の生成法としては水溶液を避けて、多価アルコール系およびアマイド系の溶媒にポリビニルアルコール (PVA) を分散させ加熱して均一に溶解させた後に溶液を冷却させる方法を見出し、180°C以上で沈殿を生ずる溶媒を使用すると、PVA の単結晶が大きく成長することを知った。特にトリエチレングリコール溶液 (0.3%) より、195°CでPVA を結晶化させた場合に最もきれいな単結晶が得られることを見出している。

申請者はこの単結晶について電子顕微鏡その他による観察を詳しく行なっている。PVA の単結晶は厚さ100~150Åの平行四辺形の板状晶であって、短い辺に対する長い辺の長さの比は約5で一定している。平行四辺形の鋭角は約55°である。電子顕微鏡像と電子線回折像との対応から、長い辺は(101)面に、短い辺は(100)である。(301)面に平行なひだが多く見出され凹凸になっている。これは端部に多い。

結晶の中央部は端部に比べて巾が広く、平行四辺形の鈍角部が丸くなる傾向にある。

興味あるのは結晶の表面に粒状組織の見出されることである。小さいこの組織は全域にあるが、結晶の中央部には相似の大きな組織がある。これは結晶の成長過程で生ずると考えている。

結晶成長の核発生は中心でおこり、(100)面および(101)面に沿って折りたたまれた分子鎖がつまることによって側面が成長してゆくと考えている。(100)面の成長速度は(101)面より3倍大である。このような成長の異方性はポリプロピレンなどと異なっている。

単結晶を230°Cで熱処理すると、ひだの方向に多数の穴を生じ層の厚化がおこる。穴の形は楕円形または平行四辺形であり、前者はその長軸が(301)面に平行で、後者はその縁が(100)面と(101)面に平行である。これは厚化のおこる時の鎖の運動によるとしている。

PVAの単結晶を電子照射して水中で溶解させると、周辺部より溶ける。溶解したPVAは残ったPVAより重合度が低い。溶解過程は成長のその逆であって、成長過程において重合度や分子の立体規則性に関して分別結晶化が起こっていることを示している。

カーボン支持膜上でカーボン膜を引き裂くことによって単結晶を破壊すると、種々な方向に別れた結晶を観察することができる。平行四辺形の辺に直角な割れ目ではフィブリルが見出されるが、平行な割れ目ではフィブリルは現われない。このことは折りたたまれた分子鎖が直角な割れ目では繰り出されるのであると考えている。

PVAの単結晶は平行四辺形が特徴であるが、数パーセントは異なる形の結晶を含んでいる。これらはラス型、Y型、L型の双晶である。

電子回折法によると、双晶面はラス型では(101)面、Y型では(100)面と(001)面、L型では(100)面または(10 $\bar{1}$ )面である。この双晶の生起に伴う格子欠陥などの観察を詳しく述べている。そうして溶液より成長したPVA単結晶は常に完全なものでないことを述べている。

PVA単結晶の懸濁液をその濃厚水溶液上に置き、ゆっくり固化させて、その表面をレプリカ法で観察している。そして単結晶の波状のひだの存在を吟味している。また暗視野電子顕微鏡によるPVA結晶の観察も行なっている。

さらにPVAの単結晶の化学的反応性から結晶組織の知見を求めている。種々なアルデヒドによる単結晶のアセタール化を行ない、その平衡値がアルデヒドによって異なることを見出し、これはアルデヒド分子の大きさによるのであって、アセタール化反応が結晶表面のみならず板状晶の内部の欠陥部にも及んでいることを示している。

10報以上に及ぶ参考文献はすべてポリビニルアルコールの単結晶に関するもので、主論文の前駆をなしている。そしてこの単結晶に関する研究が多方面に発展した成果が報告されている。

## 論文審査の結果の要旨

物質の性状を解明するために、その単結晶について研究する方法は正統な科学的方法であるが、高分子物質の単結晶は、1957年にポリエチレンについて初めて得られたのである。

申請者坪井清は多価アルコールを溶媒とすることによってポリビニルアルコールの単結晶を1963年に初めて作製することに成功し、このようにして得られた試料について研究した結果が主論文の内容となっている。

ポリビニルアルコールはその水酸基のために単結晶化することは困難であったが、申請者は多数の溶媒を吟味し、沈殿析出温度の高い多価アルコールが適していることを知り、なかでもトリエチレングリコールを溶媒として195°Cで結晶化させると最もきれいな単結晶が得られることを見出している。

この条件で得られた試料につき電子顕微鏡、電子回折を主軸として研究を進め、この結晶についての多

くの新しい知見を得ている。

ポリビニルアルコール (PVA) の単結晶は厚さ $100\sim 150\text{\AA}$ の平行四辺形の板状結晶であって、長い辺と短い辺との比は約5で一定している。この長い辺は(101)面、短い辺は(100)面であって、板面に垂直にポリビニルアルコールの分子鎖は折りたたまれて単結晶を形成していることを明らかにしている。そして詳細に観察すると中央部に外形と相似の表面構造があり、また(301)面に平行なひだが存在し、周辺部には粒子が付着していることを見出している。

単結晶を熱処理すると、ひだの方向に多数の穴を生じて厚化がおこり、また支持膜上で単結晶を破壊すると、辺に直角な割れ目ではフィブリルが見出されることなどから、結晶成長の核発生は中心で起こり、(100)および(101)面に沿って折りたたまれた分子鎖がつまることによって側面が成長して行くと考えている。そして面による成長の異方性を見出している。

PVAの単結晶は平行四辺形が主体であるが、僅かには異なる結晶を含んでおり、これらの双晶を分類し観察結果を詳しく述べている。

さらに単結晶の化学的反応性をアルデヒドによるアセタール化によって比較し、アルデヒド分子の大きさとの関係ならびにアセタール化の進行を論じている。

10編におよぶ参考論文はいずれもPTAの単結晶に関するものでその一部は主論文の前駆をなすものであり、他はさらに広い範囲の研究に関するものであって、この単結晶に関して広範囲な深い研究が行なわれたことを示している。

主論文ならびに参考論文を併せて考えると、申請者は自ら開拓したPVAの単結晶の作製をもとにしてその物性につき広く深く研究を行ない、高分子物性の研究分野の進歩に寄与するところが少なくない。よって申請者の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。